

com. us 4,532,537

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-12840

(24) (44)公告日 平成6年(1994)2月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04 31/10		7376-4M 8422-4M	H 0 1 L 31/ 04 31/ 10	M H

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭58-92195

(22)出願日 昭和58年(1983)5月24日

(65)公開番号 特開昭59-61973

(43)公開日 昭和59年(1984)4月9日

(31)優先権主張番号 4 2 4 1 3 7

(32)優先日 1982年9月27日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

審判番号 平4-17147

(71)出願人 999999999

アールシーエー コーポレーション

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10020

ニューヨーク ロックフェラー プラザ

30

(72)発明者 ジェームズ・ケイン

アメリカ合衆国ニュージャージー州08648ロ

ーレンスビル・ロイヤル・オーク・ロード

32

(74)代理人 弁理士 清水 哲 (外2名)

審判の合議体

審判長 遠藤 政明

審判官 左村 義弘

審判官 岡 和久

(56)参考文献 特開 昭58-57756 (J P, A)

(54)【発明の名称】 光検知器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支配的なピーク・ピーク値が100 nm以上の凹凸組織面と約250 nmから約1000nmの間の厚さを持ち、特定の波長範囲の光を透過する第1の電気接触と、この第1の電気接触の上記凹凸組織面を覆う半導体基体とを含む光検知器。

【請求項2】 上記第1の電気接触は、透光性基板を覆ってその上に設けられており、かつ錫、酸素およびハロゲンを含む雰囲気から化学蒸着によって上記透光性基板上に被着された酸化錫層から成ることを特徴とする特許請求の範囲(1)項に記載の光検知器。

【請求項3】 上記ハロゲンが塩素から成り、上記雰囲気の錫供給源がテトラメチル錫から成る、特許請求の範囲(2)項に記載の光検知器。

【発明の詳細な説明】

【発明の関連する技術分野】

この発明は入射光の吸収率を上げて効率を向上した光検知器に関する。

【従来技術】

光検知器は、一般に、薄い半導体基体で構成されており、その半導体基体は、内部にたとえばPN接合の如き半導体接合を有すると共に、その光入射面と背面とにそれぞれ電気接触を持っている。この基体の特定波長範囲の光に対する吸収率が極めて低いために、この光検知器の光エネルギーを電力に変換する変換効率は理論最大値より低い。この効果は背面の電気接触に反射率の高い金属のような材料を用いて透過する光を基体内に反射還元することにより補償することもできるが、大抵の接触材料は、この界面で効率よく光を反射せず、また光検知器の製造において後続の処理工程中に半導体基体の性能を害

することがある。また光検知器の光入射面またはその背面あるいは基板の基体を被着する面を化学エッチング法で粗面化することもあるが、この化学エッチング法は光検知器の製造に工程を追加することになる上、そのエッチング法自体が光検知器の性能を害することがある。従って光の吸収が弱い波長範囲全体に亘って半導体基体の吸収率を向上すると同時に、その装置の製造に要する工程数が最小で、処理の追加を要することのある性能の低下ような不都合な副作用を減じた光検知器が望まれていた。

〔発明の開示〕

この発明は凹凸組織面を有する透光性電気接触とこの透光性電気接触の該凹凸組織面（粗化面）を覆う半導体基体とを含む光検知器である。その透光性電気接触の粗化面はその支配的なピーク・ピーク値が約100nmより大きく、また厚さが約250nmから約1000nmの間の値であることを特徴としている。

この発明はまた錫、酸素および水素を含む雰囲気からの化学蒸着により基板上に適当に粗化された表面を持つ透光性電気接触を被着する段階を含む発明の光感知器の製造法を含んでいる。

〔発明の実施例〕

第1図に示す光感知器10は第1および第2の対向主面14、16を持つ透光性基板12を含んでいる。この光検知器の光入射面である第1の主面14は反射防止被膜18で覆われ、基板12の第2の主面16は粗化面22を持つ透光性電気接触20で覆われている。その粗化面22は間に半導体接合30を持つ反対導電型の領域26、28を含む半導体基体24で覆われている。この半導体基体24の表面は第2の電気接触32で覆われている。

他の図面においても第1図と共通の素子は同じ引用数字で示されている。

第2図に示す光検知器40は真性導電型の領域42と反対導電型の領域44、46を有し、真性導電型の領域42を横切るPIN半導体接合を形成した基体24を含んでいる。

第3図に示すこの発明による直列タンデム光検知器50は基体24と第2の電気接触32の間にタンデム半導体基体52を挿入した点が第2図の光検知器と異なる。タンデム基体52は真性導電型の領域54と反対導電型の対向領域56、58を含む半導体接合を有する。タンデム基体52の領域56と基体24の隣接領域46は互いに反対の導電型で、間にトンネル接合を有する。タンデム基体52は一般に基体24よりバンドギャップエネルギーの低い材料から成り、吸収の弱い基体24を通った光がタンデム基体52で吸収されるようになっている。太陽電池として動作する光検知器では、一般に基体24が水素化無定形シリコンから成り、タンデム基体52が水素化無定形Si-Ge合金から成っている。基体24、52の相対厚さと組成は両者の光電流が等しくなるように調節されている。

光が基体24に入射するとき通る基板12は構体の残部の支

持に十分な機械的強度を持つガラス等の透光性材料から成っている。透光性電気接触20で覆われた基板12の表面16は一般に平滑で鏡面的反射性を有する。また基板12の厚さは通常約1～6mmである。

透光性電気接触20は実質的に光を透過するが、約400～1000nmの波長範囲に亘って透明ではなく、不規則な凹凸組織のある非鏡面的表面を有し、これが酸化錫または酸化インジウム錫のような材料から成り、それによって覆われた基板を乳白色に見せる。この表面は支配的な局所的高さ変化のピーク・ピーク値が約100nm以上で、一般に約100～1000nm、好ましくは約200～500nmの範囲にあることを特徴とする。ここで支配的という言葉は表面の局部領域の凹凸組織の高低差すなわちピーク・ピーク値が上記の値より大きいときも小さいときもあるが、表面の大部分の凹凸は上記の範囲にあることを意味する。この表面組織の高低差は層の厚さが増すほど大きくなることが観測されている。良好な表面組織を得るには、透光性電気接触の厚さが約250nmより大きいことを要し、約1000nmより薄いことが望ましい。

SnO₂の層20は約350℃以上、通常約450～550℃に加熱した基板上に錫、酸素、水素および弗素またはアンチモンのような適当な導電度変更用ドーピング剤を含む雰囲気から化学蒸着（CVD）によって被着することができる。この蒸着の起る温度は基板の軟化温度より低い、これが高いほど粗さが大きくなる。雰囲気中に塩素が通常HClの形で存在すると、これが粗面化表面の生長を促進する輸送剤としても働らくと考えられる。錫の供給減は錫ハロゲン化合物、好ましくはSnCl₄か、n-ブチル錫クロロ錫、ジブチル錫ジアセテートまたはテトラメチル錫のような有機錫化合物とすることができる。この方法で被着された薄層は組織すなわち光散乱性が小さいが、厚さが約250nm以上になると、その厚さの増大と共に表面粗さと光の散乱性が著しく増大する。塩素のないテトラメチル錫を含む雰囲気から被着された層は極めて光散乱性が小さいが、塩素のようなハロゲンを十分な濃度に添加すると凹凸が生ずる。

X線解析によると、平滑な層および公知の吹付法により被着された層はC軸が基板上に平行な錫石（SnO₂）の正方晶結晶粒から成ることが判るが、この発明の組織化層では、結晶粒は正方晶の錫石から成るが、基板面に対する向きが同じでなく、C軸が基板面に対して傾いているのが支配的である。厚さ約500nmの平滑なSnO₂層の結晶粒径は約325nmであり、同等の厚さの吹付け層の結晶粒径は約174nmであるが、ここで述べるCVD法で被着した同等の厚さの層の結晶粒径は約101nmである。従って結晶粒径の小さい層ほど表面粗さが大きい。これは結晶粒の結晶学的方位が好ましくないためと考えられる。第4図は吹付法で被着したSnO₂層の走査型電子顕微鏡像、第5図は吹付法で被着したSnO₂層の上に平滑なSnO₂層を被着したものの走査型電子顕微鏡像、第6図はこ

の発明の方法により形成した厚さ約890nmの SnO_2 層の走査型電子顕微鏡像、第7図はこの発明の方法により形成した厚さ約1200nmの走査型電子顕微鏡像をそれぞれ示す。第4図、第5図は20000倍で視角 50° であるが、第6図、第7図は同倍率で視角 75° である。この顕微鏡はこの発明によるCVD法で被着すると SnO_2 表面の粗さが著しく生長することを示し、これからこの粗さと特性ピーク・ピーク値が約200～500nmの範囲にあると推定される。

基体24は問題の波長範囲の光を吸収する砒化ガリウム、磷化インジウム、硫化カドミウムまたは単結晶または多結晶または水素化無定形のシリコンのような透光性電気接触20の粗面化表面に被着し得る任意の半導体材料を含み、吹付法または液相または気相の被着法により形成することができる。

無定形シリコン半導体基体は米国特許第4064521号開示のDCまたはRFグロー放電により基板上に被着することができる。すなわち表面に透光性接触粗化面を有する基板をプラズマ室内に通常約200～350℃の温度で保持する。室内の雰囲気は通常 SiH_4 と必要に応じて PH_3 や B_2H_6 のような適当な導電度改変用ドーパントガスを含ませ、総圧力を通常0.1～5mmHgとする。また米国特許第4109271号開示のようなSi-NやSi-Cの合金の被着をしたい場合は NH_3 や CH_4 のような他のガスを室内に導入することもできる。さらにこの無定形シリコンには弗化物のようなハロゲン原子を導入することも有用なことがあり、これは SiF_4 等のハロゲン含有ガスを室内に添加すればよい。第3図のタンデム型基体では、Si-Ge合金を SiH_4 と GeH_4 を含むグロー放電から被着すればよい。

反対導電型の領域44、46は一般に厚さ約5～40nmである。領域44は通常P型導電性を有し、厚さ約12nmで、真性導電型の層42よりバンドギャップの広い水素化無定形シリコン、好ましくは水素無定形シリコン炭素合金から成る。また領域46は通常N型導電性を有し、厚さ約30nmである。

この発明者は厚さ約12nmの連続P型層44を透光性電気接触20の粗化面上に被着し得ることを発見した。これはその表面が約200～400nmのピーク・ピーク値を持つ優勢粗さと同程度の横方向寸法を有する点で顕著な結果である。この層にどのような不連続があつてもその検知器の性能を劣化させ得る。

真性導電型の領域42はこれが僅かにP型またはN型の導電性を持つか、偶然の汚染または意図的ドーピングの結果として補償された場合を含むと解されるが、この真性領域42が特定の導電型を持つとすれば、透明な透明性電気接触20に隣接する領域44の導電型と反対で、これによつて領域42、44間の中間層に半導体接合を形成するものが好ましい。

真性導電型の領域42はこれまで約600nm以上の波長を充分吸収するように約400nm以上の厚さになっていたが、

この発明の透光性電気接触の粗化面に被着したときは、その厚さを600nmより相当薄くしても有用なエネルギー変換効率を示すことができる。しかしこの層の厚さは50nmより厚くする必要があり、一般に約100～1000nmである。これは検知器の厚さを著しく減じ、従つてエネルギー変換効率の有用性を維持しつつその価格を低減する可能性を与える点で顕著な結果である。

半導体接合30は基体の吸光により発生した電子と正孔を反対方向に移動させる何等かの形式の障壁を含み、従つてその両側の領域部分が反対導電型のPN接合とすることができる。従つて第1図の第1および第2の領域26、28はそれぞれ反対導電型で、PN接合30を形成している。

SnO_2 表面の粗さは後に被着される無定形シリコンを通じて伝播する。従つてその無定形シリコンの裏面が粗面化されてさらに光を散乱し、その無定形シリコンを透過する吸収の弱い光を捕獲するという点でこれは好ましい工程の特徴である。

第2の電気接触32は通常半導体基体24の表面を覆い、その半導体基体24透過後接触に入射する光の波長範囲で高反射率を示し、通常厚さ約100～700nmの金属等の材料から成ることが好ましいが、電子ビーム蒸着またはスパッタリングで被着し得るアルミニウム、金、銅または銀のような金属が好い。半導体基体24とこの金属層の間にチタン層を挟んで後続の処理工程中における金属の半導体基体24内への拡散に対する拡散障壁とすることもできる。

この発明の原理はまた1982年7月19日付米国特許願第399340号（特開昭59-33739号公報対応）開示の薄膜ビデオコンタクトのような光検知器にも適用することができる。第9図に示すように、ビデオコン100は一端に滑らかな主面106を有する透光性フェースプレート104を持つ真空ガラス外囲器102を含み、その主面104上にはこれと反対側に第1図の光検知器110について上述したように粗面化された表面110を持つ SnO_2 のような透光性電気接触108が形成されている。この透光性電気接触108の粗面化110は水素化無定形シリコン等の感光性半導体基体112で覆われている。半導体基体112は半導体接合を含むこともあり、含まないこともある。この半導体基体112は3硫化アンチモン等のビーム阻止層114が覆われている。ガラス外囲器102内には電子ビーム形成用の電子銃構体116が取付けられ、その外囲器102の外側にはその電子銃構体116が発生した電子ビームを集束してこれでターゲットを走査する手段（図示せず）が設けられることもある。

光はフェースプレート104を通つてビデオコン100に入射し、透光性電気接触108の組織面108に達する。この入射光は粗化面110により散乱され、反射光の一部がその透光性電気接触中に捕獲され、透光光の一部がその上の感光性基体に入るときに屈折される。従つて粗化面は反射

損失を減じ、感光性基体中の行路長を増し、これによつて吸光性を増強する。

この発明の原理はまた電気写真に用いられるような光検知器にも適用することができる。第10図に示すように、光検知器200は滑らかな表面204を有する基板202とその表面204を覆う導電層206含み、その導電層206はSnO₂等から成り、その表面208は上記この発明の原理により粗面化されている。この粗化面208は水素化無定形シリコン等の感光性半導体基体210で覆われ、この本体210は内部に半導体接合を有することもある。光はこの基体の粗化面208に隣接する面と反対側の面から光検知器に入り、弱く吸収された光がその基体を通過して粗化面に入射し、ここで散乱されて光路長を増し、これによつて感光性基体内の吸光性を増強する。

次にこの発明を例に挙げて説明するが、これはこの発明をその細部に限定するためのものではない。

例 1

透光性SnO₂電気接触の表面粗さだけが互いに異なる4組の光検知器を製造した。その各組は厚さ約1.25mmで75mm平方の硼珪酸ガラス基板上の2.27mm平方の検知器440個と48×2.27mmの検知器8個から成っている。

第1組のSnO₂電気接触は面抵抗25Ω/□で、この発明の方法により化学蒸着した。すなわちガラス基板を約500℃に保った熱板上に置き、その基板上にN₂を3500標準cm³/分、室温に保ったSnCl₄中をバブリングしたN₂を350標準cm³/分、空気で較正した流量計で測定してBrCF₃を70標準cm³/分、H₂O中をバブリングしたN₂を400標準cm³/分でそれぞれ流した。

第2組のSnO₂電気接触は面抵抗25Ω/□で第1組と同じ方法で被着した。

第3組はガラス上に吹付法により被着した商用生産SnO₂電気接触で、面抵抗約10Ω/□であった。

第4組は第3組と同じ基板にさらに4メチル錫を含む雰囲気から化学蒸着した厚さ100nmの滑らかなSnO₂を追加したもので、この層はSnO₂の表面にこの界面に時々生ずる電気障壁を除く試みで被着した。

表面にSnO₂の電気接触を持つこの4組の試料を共にグロー放電室に入れて米国特許第4064521号開示のようにPIN半導体基体を被着した。すなわち米国特許第4109271号開示のようにCH₄、SiH₄およびB₂H₆含有SiH₄を含むガス雰囲気から厚さ約12nmのP型水素化無定形シリコン炭素合金層を被着した後、PH₃含有SiH₄気流を含む雰囲気から厚さ約550nm絶縁性水素化無定形シリコン層を被着した。

厚さ2.4nmのチタン層と厚さ500nmの銀層から成る背面電極を電子ビーム蒸着した後、標準のホトレジスト化学エッチング法によりこれを区分して各別の検知器を形成した。

次に各組の検知器を150℃の空气中で30分間焼鈍した。

1 基板上の各検知器を標準AM-1照明下で試験し、開路

電圧V_{OC}、短絡電流密度J_{SC}、フィルファクタF_Fおよび出力電力と入射光エネルギーの比で定義された効率ηを測定した。この結果この発明の組織化SnO₂層を有する光検知器は吹付被着SnO₂層を持つ検知器より最良の結果において開路電圧が数%高く、短絡電流密度が約30%高く、フィルファクタが約18%高く、この結果効率が約15%高いことが判った。

例 2

錫供給源としてSnCl₄を用いて例1の化学蒸着法で被着した厚さの異なるSnO₂層について波長約501.7nmで積分散乱透過光強度S_tを測定した。この結果を次表に示す。

厚さ(nm)	S _t (%)
80	0
170	1
260	4
440	12
710	23
890	38
1200	48

厚さは粗さ計を粗化面にピークに乗せて測つたから、平均厚さは上掲の値より若干小さい。

このデータから光の散乱度従つて粗さは厚さと共に増大することが判る。しかしSnO₂被膜による吸光量も特に500nm未満の波長では厚さと共に増大するため、最大粗さすなわち最大散乱を示す厚さが最適厚さではない。粗面化された電気接触の最適厚さは約250~1000nmで、約300~800nmが好ましい。

例 3

集収されたキャリアの数と入射光子数の比として定義される量子効率の測定を例1の第1組と第4組から2.27mm平方の検知器について波長の関数として行つた。この測定結果は第8図びプロットされているが、ここで曲線aが第1組の光検知器、曲線bが第4組の光検知器に対するものである。この2曲線の差はSnO₂の透光性電気接触と無定形シリコン基体との間の粗化面の適用から生じたもので、400~700nmの全波長範囲に亘つて約25%の大きさを有する。600nm以上の波長における効率の増大は予期以上に大きい、無定形シリコン中の光路長の増大から理解することができる。総合的に予想外のことは600nm未満の波長における量子効率の著しい増大で、この波長範囲で吸光体に入る光はすべて無定形シリコン基体の裏面に達するまでに完全に吸収されるため、これは吸光体への光の結合の改善を示す。この結合の改善は粗面化表面によつて生じて無定形シリコン基体と界面に対する光の多重入射を許容するSnO₂層自体への光の捕獲によると考えられる。このように粗面化界面は吸光体内のみならずまた電気接触自体内への光の捕獲を生じ、これが

吸光体内で光の捕獲を生じた従来の光捕獲構体と違う点である。

光の反射率の測定により SnO_2 電気接触と無定形シリコン基体との界面の反射率がこの波長範囲で約2.5%であるのに対し、滑らかな界面の場合は約12~16%であることが判った。 SnO_2 の屈折率は基板と無定形シリコン基体の屈折率の中間で、これも無定形シリコン層中の吸収を増すのに有用である。

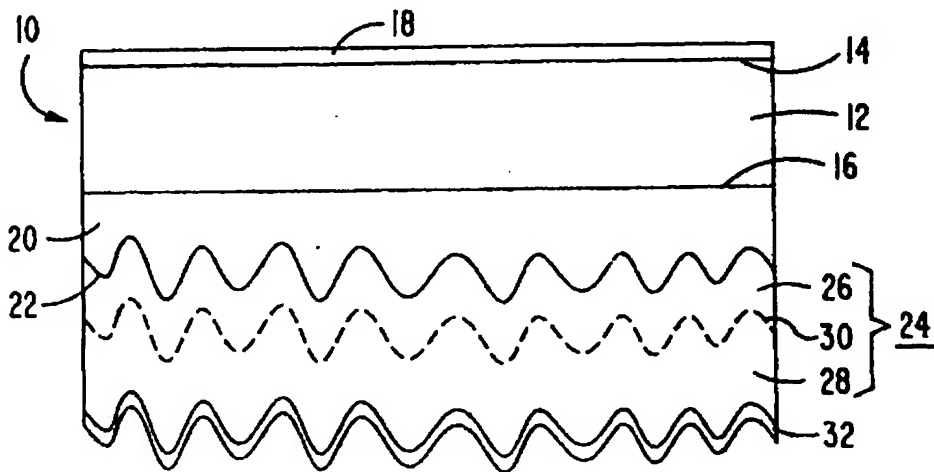
【図面の簡単な説明】

第1図ないし第3図はこの発明の光検知器の相異なる3つの実施例の断面図、第4図は吹付法により被着された

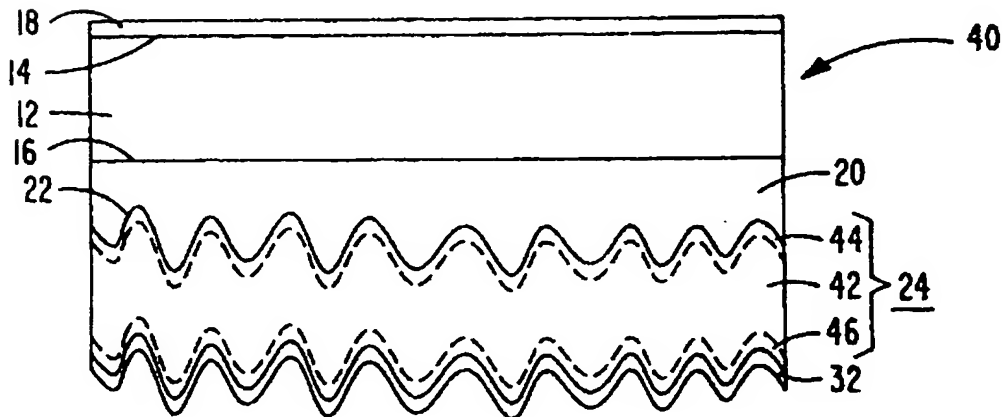
酸化錫表面の状態を示す走査型電子顕微鏡写真を示す図、第5図は第4図の酸化物層の上に酸化錫層を追加した表面の走査型電子顕微鏡写真を示す図、第6図および第7図はこの発明によつて被着された粗面化酸化錫表面の走査型電子顕微鏡写真を示す図、第8図はこの発明の光検知器と比較用の光検知器の量子効率の変化を示す図、第9図および第10図はこの発明の2つの実施例の断面図である。

20……第1の電気接触、22……粗化面、24……半導体基体。

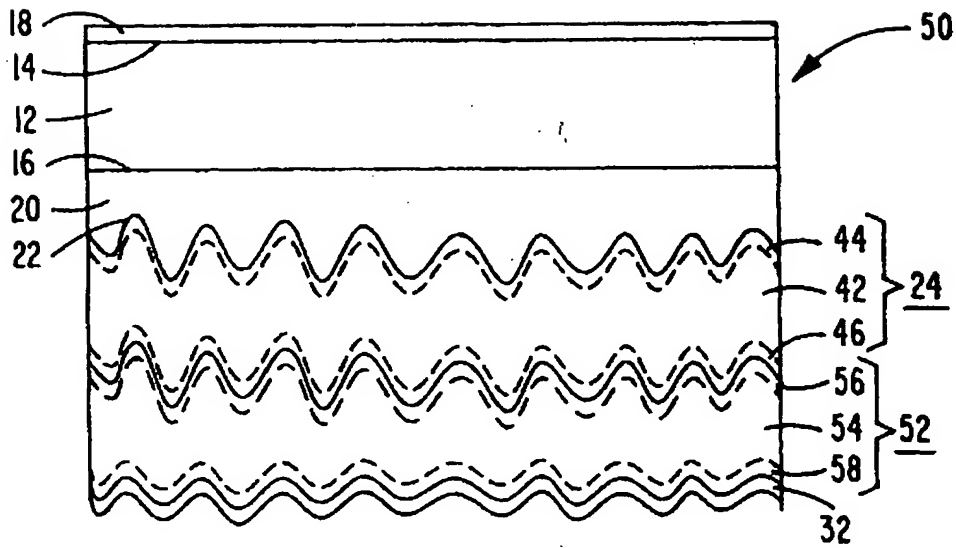
【第1図】



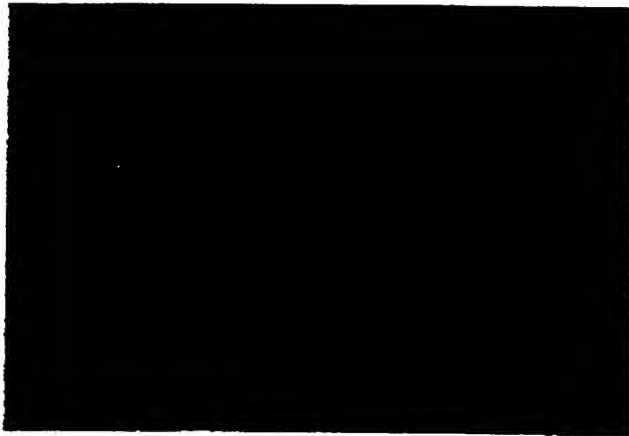
【第2図】



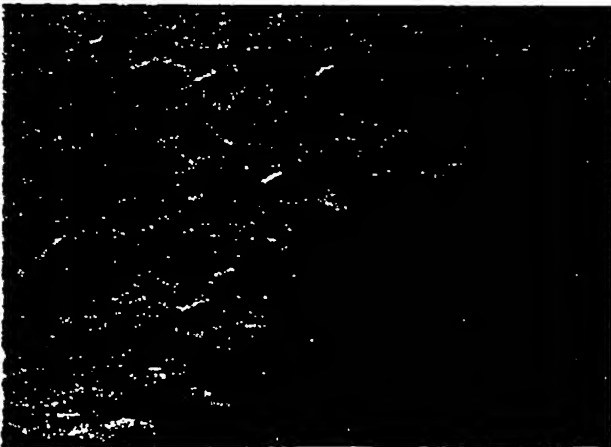
【第3図】



【第4図】



【第6図】



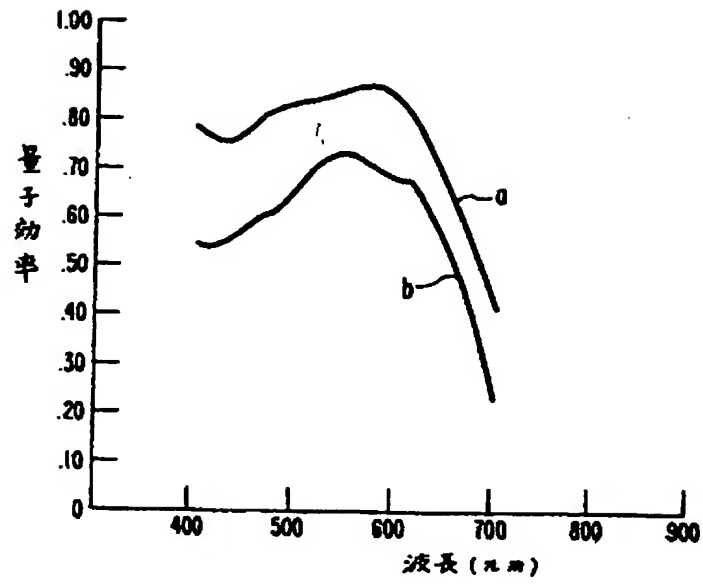
【第5図】



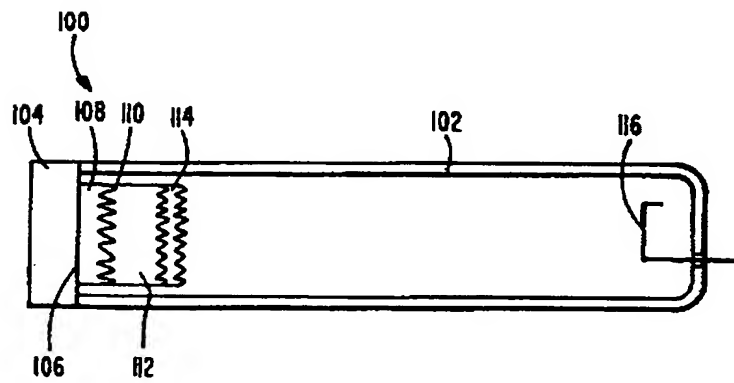
【第7図】



【第8図】



【第9図】



【第10図】

